

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080171

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

C08J 3/12  
C08G 64/30  
// C08L 69/00

(21)Application number : 10-248240

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 02.09.1998

(72)Inventor : SHUDO HIROSHI

## (54) PREPARATION OF AROMATIC POLYCARBONATE RESIN GRANULE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for simply preparing aromatic polycarbonate resin granules without forming fibrous substances and agglomerates of the granules in the granulation by the spray dryer system using an inert gas as the heating medium, particularly a method for preparing aromatic carbonate resin granules with a reduced amount of foreign matters which can be employed in optical applications such as a optical fiber application which require a very high purity.

SOLUTION: In spraying and granulating an organic solvent solution of an aromatic polycarbonate resin in a chamber by a spray dryer with the use of an inert gas as the heating medium to dry the resulting granules in the chamber, the drying is effected by heating the underside of the chamber at a temperature of not lower than the atmospheric boiling point of the organic solvent. When the temperature of the underside of the chamber is A°C; the inlet temperature of the heating medium into the chamber is B°C; and the glass transition temperature of the aromatic polycarbonate resin is C°C, the temperature of the underside of the chamber is in the range of formula:  $B-20 \leq A \leq C$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-80171

(P2000-80171A)

(43)公開日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 3/12	1 0 1	C 0 8 J 3/12	1 0 1 4 F 0 7 0
	C F A		C F A Z 4 J 0 0 2
C 0 8 G 64/30		C 0 8 G 64/30	4 J 0 2 9
// C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-248240

(22)出願日 平成10年9月2日(1998.9.2)

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 首藤 弘

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 不活性ガスを熱媒に用いたスプレードライヤー方式による粉粒体化を綿状物、粉粒体の凝集体物を発生させることなく、芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体を簡便に製造する方法、殊に光ファイバー用途等の極めて高い純度が要求される光学用途に使用可能な異物量の少ない芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法を提供する。

【解決手段】 芳香族ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液を、熱媒として不活性気体を用いてスプレードライヤーによりチャンバーに噴霧、粉粒化させ、該チャンバー内で乾燥するにあたり、チャンバー底面の温度を有機溶媒の常圧沸点以上に加熱して乾燥を行うことを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

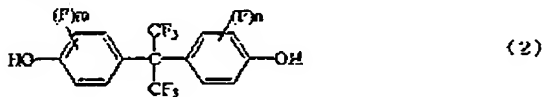
【請求項1】 芳香族ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液を、熱媒として不活性気体を用いてスプレードライヤーによりチャンバーに噴霧、粉粒化させ、該チャンバー内で乾燥するにあたり、チャンバー底面の温度を有機溶媒の常圧沸点以上に加熱して乾燥を行うことを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法。

【請求項2】 チャンバー底面の温度をA℃、熱媒のチャンバー内への入り口温度をB℃および芳香族ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度をC℃とすると、チャンバー底面の温度が下記式(1)の範囲である請求項1記載の芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法。

$$B - 20 \leq A \leq C \quad (1)$$

【請求項3】 芳香族ポリカーボネート樹脂が、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂であり、その二価フェノール成分の少なくとも50モル%が下記式(2)で表される化合物である請求項1記載の芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法。

【化1】



【式中、n及びmは各々独立して0～4の整数である。】

【請求項4】 0.1μm以上の異物を捕集できるフィルターでろ過した芳香族ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液を、熱媒として0.2μm以上の異物を捕集できるフィルターでろ過した不活性気体を用いてスプレードライヤーによりチャンバーに噴霧、粉粒化させる請求項1記載の芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の方法により得られる芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体であって、該粉粒体は、液体パーティクルカウンターを用いたレーザーセンサー法にて散乱光をラテックス粒子の散乱光に換算する方法で求めた粒径0.5μm以上の異物数が3000個/g以下である芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法に関する。さらに詳しくは光ファイバー用途等の極めて高い純度が要求される光学用途に使用可能な芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリカーボネート樹脂の有機溶媒溶液からポリカーボネート粉粒状体を製造する方法は、従来から数多く提案されており、ポリカーボネートの有

(2)

特開2000-80171

2

機溶媒溶液に貧溶媒を添加する方法（特公昭42-14474号公報等）、ポリカーボネートの有機溶媒溶液の結晶化を利用したニーダーによる破碎方法（特公昭53-15899号公報等）、ポリカーボネートの有機溶媒溶液を温水に投入する方法（特願昭60-115625号公報等）、ポリカーボネートの有機溶媒溶液とスチームを混合ノズルに導入し、混合ノズルから噴射された混合物を配管を通じて分離機に導入し、この分離機によりポリカーボネート粉体を分離する方法（特公昭63-133号公報、特公平2-6561号公報、米国特許第3508339号明細書等）などが知られている。

【0003】 これらの方法のうち貧溶媒を添加する法、ニーダーによる破碎法および温水に投入する方法では、粉粒化装置に回転軸等の稼働部分が存在するためここからの異物の混入を防ぐことは困難であり、また、ポリカーボネート粉粒状体を得た後、溶媒を乾燥する工程が必要であり、このため工程が複雑になり異物の混入を抑えることが困難となる。

【0004】 また、混合ノズルによりポリカーボネートの有機溶媒溶液とスチームを噴霧し乾燥を行うスプレードライヤー方式による粉体化は装置が簡便であり残存溶媒量の少ないポリカーボネート粉体を得られるという利点を有している。しかしながら、混合ノズルにポリカーボネートの有機溶媒溶液とスチームを導入し、この混合ノズルから噴射された混合物からポリカーボネート樹脂を粉体として回収する方法では熱媒としてスチームを用いるため粉体回収後水分の乾燥が必要となり、この乾燥工程において、異物の混入を防ぐことは困難となる。また、熱媒として不活性ガスを用いたスプレードライヤー方式による粉体化では、芳香族ポリカーボネート樹脂の有機溶媒溶液の様な通常溶液粘度の高い溶液では噴霧状態が悪化し綿状になり易く、また、溶媒の気化熱により出口での熱媒温度が著しく低下し噴霧された粉粒体がチャンバー内で凝集する等の難点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、不活性ガスを熱媒に用いたスプレードライヤー方式による粉粒体化を綿状物、粉粒体の凝集体物が発生させることなく、芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体を簡便に製造する方法、殊に光ファイバー用途等の極めて高い純度が要求される光学用途に使用可能な異物量の少ない芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法を提供することにある。

【0006】 本発明者はこの目的を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液を、熱媒として不活性気体を用いてスプレードライヤーにより粉粒化させ、チャンバー底面の温度を有機溶媒の常圧沸点以上に加熱して乾燥を行うことにより、異物量の少ない芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体を得られることを見出し、本発明に到達した。

(3)

特開2000-80171

3

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、芳香族ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液を、熱媒として不活性気体を用いてスプレードライヤーによりチャンバーに噴霧、粉粒化させ、該チャンバー内で乾燥するにあたり、チャンバー底面の温度を有機溶媒の常圧沸点以上に加熱して乾燥を行うことを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法が提供される。

【0008】本発明で使用される芳香族ポリカーボネート樹脂としては、通常二価フェノールとカーボネート前駆体を溶液法または熔融法で反応させて得られるものである。ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)フェニル}メタン、ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロ)フェニル}メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(3-イソプロピル-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(通称ビスフェノールAF)、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフルオロ)フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロ)フェニル}-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、オクタフルオロビスフェノール、2, 2', 5, 5'-テトラフルオロビスフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9

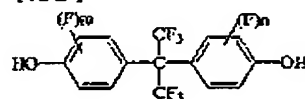
4

-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}フルオレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*o*-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*m*-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-*p*-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエステル等があげられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。

【0009】なかでも、下記式(2)で表される化合物、特に好ましくはビスフェノールAFが二価フェノール成分の少なくとも50モル%、好ましくは60モル%、より好ましくは80モル%であり、さらに好ましくは二価フェノール成分の全てが下記式(2)で表される化合物である。

【0010】

【化2】



(2)

【0011】(式中、n及びmは各々独立して0~4の整数である。)

【0012】上記式(2)で表される化合物、特にビスフェノールAFより合成された芳香族ポリカーボネート樹脂は分子間結合が弱いため、他のビスフェノールより合成されたものに比べて機械的強度が同等であるにもかかわらず溶液粘度が低くなりスプレードライヤー方式で噴霧、粉粒化、乾燥を行うのに適している。

【0013】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0014】上記二価フェノールとカーボネート前駆体を溶液法または熔融法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールの酸化防止剤等を使用してもよい。またポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよく、また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0015】溶液法による反応は、通常二価フェノール

(4)

特開2000-80171

5

6

とホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることも

【0016】また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られたポリカーボネート樹脂は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。かかる単官能フェノール類としては、例えばフェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-*tert*-ミルフェノール、イソオクチルフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノール、*p*-フェニルフェノール、*o*-フェニルフェノール、 $\beta$ -ナフトール等が挙げられる。

【0017】これらの末端停止剤は、得られたポリカーボネート樹脂の全末端に対して少くとも5モル%、好ましくは少くとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。

【0018】溶融法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応後期には系を10～0.1 Torr程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1～4時間程度である。

【0019】カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1～4のアルキル基などのエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、*m*-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好

ましい。

【0020】また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、アルミニウム化合物類、珪素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物類、鉛化合物類、オスミウム化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ 当量の範囲で選ばれる。

【0021】また、かかる重合反応において、フェノール性の末端基を減少するために、重合反応の後期あるいは終了後に、例えばビス(クロロフェニル)カーボネート、ビス(ブromoフェニル)カーボネート、ビス(ニトロフェニル)カーボネート、ビス(フェニルフェニル)カーボネート、クロロフェニルフェニルカーボネート、ブromoフェニルフェニルカーボネート、ニトロフェニルフェニルカーボネート、フェニルフェニルカーボネート、メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよびエトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の化合物を加えることが好ましい。なかでも2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく、特に2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく使用される。

【0022】ポリカーボネート樹脂の分子量は、塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度が0.1～0.4の範囲のものが好ましく、0.14～0.3の範囲のものがより好ましく、0.14～0.2の範囲のものがさらに好ましい。この範囲の比粘度のものは、スプレードライヤーでの噴霧状態が良好となり容易に目的の粉粒体を得ることができる。

【0023】本発明においては、芳香族ポリカーボネート樹脂の有機溶媒溶液が用いられる。芳香族ポリカーボネート樹脂の有機溶媒溶液の濃度は5～30重量%が好ましい。かかる濃度の範囲では、芳香族ポリカーボネート

7

ト樹脂粉粒体の生産性が良好で、また、スプレードライヤーでの噴霧状態が良好となる。

【0024】有機溶媒としては、芳香族ポリカーボネート樹脂を溶解させるものであって、熱媒により蒸発除去可能なものであればよく、このような溶媒としては、塩化メチレン、塩化エチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられ、特に塩化メチレンが好ましい。

【0025】芳香族ポリカーボネート樹脂の有機溶媒溶液と共にスプレードライヤーにより噴霧する熱媒としては、芳香族ポリカーボネート樹脂及び有機溶媒に対して不活性な気体であればよく、このような不活性な気体としては、窒素、アルゴン、二酸化炭素等が挙げられ、特に窒素が好ましい。熱媒としてスチームを使用した場合、水中に含まれる有機物あるいは無機物が芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体に残存し異物量が多くなり、また、粉粒化後の水分の乾燥工程において、異物の混入が起こり易くなり好ましくない。

【0026】かかる熱媒の温度としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の種類及び有機溶媒の種類によって異なるが、有機溶媒の常圧沸点以上の温度で芳香族ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度以下であることが必要である。例えば、溶媒が塩化メチレン、芳香族ポリカーボネート樹脂がビスフェノールA系より得られる芳香族ポリカーボネート樹脂である場合には40℃～140℃の温度範囲で、特に70℃～140℃の温度範囲で行うのが好ましい。かかる温度の範囲内では、溶媒がほぼ除去され得られた粉粒体が凝集せず、また、得られる粉粒体の高密度が適当であり、その後の処理工程の効率に優れる。得られる粉粒体の高密度は0.15～0.5 g/cm<sup>3</sup>の範囲が好ましく、0.2～0.45 g/cm<sup>3</sup>の範囲がより好ましく、0.25～0.4 g/cm<sup>3</sup>の範囲がさらに好ましい。

【0027】本発明においては、芳香族ポリカーボネート樹脂の有機溶媒溶液を噴霧するチャンバー底面の温度を有機溶媒の常圧沸点以上の温度とすることが必要である。例えば、溶媒が塩化メチレンである場合には40℃以上の温度に保持することが必要であり、特に70℃以上の温度に保持することが好ましい。チャンバー底面を有機溶媒の常圧沸点以上に加熱していない場合、チャンバー底面では溶媒の気化熱によりチャンバー入り口より熱媒の温度が低下しており、このため一端粉粒体化された芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体に溶媒が再び吸着し粉粒体が凝集するという問題が生じ好ましくない。

【0028】また、チャンバー底面の温度をA℃、熱媒のチャンバー内への入り口温度をB℃および芳香族ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度をC℃とすると、チャンバー底面の温度が下記式(1)の範囲を満足するように保持することが好ましく、熱媒のチャンバー内への入り口温度以上に保持することが特に好ましい。チャ

(5)

特開2000-80171

8

ンバー底面の温度がかかる範囲内であると、気化した有機溶媒の温度が急激に低下せず、一端粉粒体化された芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体に、再び吸着することがなく好ましい。

$$B - 20 \leq A \leq C$$

(1)

熱媒の流量は、0.4～0.6 m<sup>3</sup>/hrの範囲が好ましく、また、芳香族ポリカーボネート樹脂の有機溶媒溶液のスプレーノズルへの送液速度は、20～50 g/minの範囲が好ましい。

【0029】スプレーノズルの噴霧圧力は、0.5 kg/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、0.5～1.5 kg/cm<sup>2</sup>であることがより好ましく、1.0～1.5 kg/cm<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。噴霧圧力がかかる範囲内では、噴霧状態が安定となり、得られる粉粒体が綿状となることがなく好ましい。

【0030】本発明において、0.1 μm以上の異物を捕集できるフィルターでろ過した芳香族ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液を、熱媒として0.2 μm以上の異物を捕集できるフィルターでろ過した不活性気体を用いて（殊に、熱媒を循環式として、熱媒導入部に0.2 μm以上の異物を捕集できるフィルターを付けることによりろ過した不活性気体を用いて）スプレードライヤーにより噴霧、粉粒化させることにより光ファイバー用途等の極めて高い純度が要求される光学用途に使用可能な芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体を好ましく得ることができ、かかる製造方法を採用することが好ましい。かかるフィルターとしては、メンブランフィルタータイプやカートリッジフィルタータイプ等が使用でき、具体的にはADVANTEC製PTFEメンブランフィルター、PALL製エンフロンスーパーケミナート、キョー製ゼータプラスおよびゼータポア等を採用することができる。

【0031】本発明により得られる芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体は、芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体20 gを塩化メチレン1 Lに溶解した溶液を液体パーティクルカウンターを用いレーザーセンサー法にて散乱光をラテックス粒子の散乱光に換算する方法で求めた粒径0.5 μm以上の異物数が3000個/g以下であることが好ましい。スプレードライヤー方式による噴霧乾燥では、装置の構造上芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の通路に稼働部が存在しないため装置内での異物の発生が少なく、また、熱媒を循環式することにより外界からの異物の混入を防ぐことが可能であり、異物数の少ない芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体を得ることができる。この際、噴霧、乾燥に用いる熱媒は各種操作でのリーク等により必要に応じて適宜補充することができる。

【0032】本発明における芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法の一態様を図1に示す。図1において、芳香族ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液は導入口1よりスプレードライヤー2に導入され、熱媒とともに

9

チャンバー3内へ噴霧される。噴霧された芳香族ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液は、加熱された熱媒に接触し有機溶媒が蒸発する。得られた芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体は、加熱ヒーター4で加熱されたチャンバー底面に一部堆積し、さらにサイクロン6へ運ばれ、粉粒体タンク7に貯められる。有機溶媒溶液の気体は、凝集器10により液化し溶媒回収タンク11で回収される。熱媒は、熱媒導入口8より熱媒を補充しながら、系内を循環し、ヒーター14により加熱され再度チャンバー3に導入される。

【0033】本発明により得られる芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体には必要に応じて各種添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、離型剤、有機染料等を添加しても良い。これら添加剤は芳香族ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液に混合し噴霧乾燥しても良いし、噴霧乾燥により得られた芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体に添加混合しても良い。

【0034】このようにして得られた芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体は高い光学特性が要求される分野、例えば光ファイバー等の光導波路のほか各種レンズ、プリズム、コネクタ、光ディスク、液晶パネル等各種光学材料等の成形材料として利用することが可能である。

【0035】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に説明する。なお、実施例中の測定は下記の方法により行った。

(1) 比粘度：ポリマー0.7gを塩化メチレン100mlに溶解し20℃で測定を行なった。

(2) 塩化メチレン不溶解粒子：ポリカーボネート樹脂20gを塩化メチレン1Lに溶解した溶液をハイアックロイコ社製液体パーティクルカウンターモデル4100を用いレーザーセンサー法にて散乱光をラテックス粒子の散乱光に換算する方法で求めた。

(3) ガラス転移温度：デュボン社製910型DSCにより測定した。

【0036】【実施例1】2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンとホスゲン、末端停止剤としてp-ターシャリブチルフェノールを用い界面縮重合法により合成した芳香族ポリカーボネート樹脂の10wt%塩化メチレン溶液を0.1μmのメンブランフィルター(PTFE製)でろ過精製を行った。該芳香族ポリカーボネート樹脂の比粘度は0.180。ガラス転移温度は159℃であった。次に、図1に示した装置において、ろ過した芳香族ポリカーボネート樹脂の塩化メチレン溶液をヤマトロボテック製有機溶媒用スプレードライヤーGS-310特型により噴霧し、粉粒化および乾燥を行った。この時の運転条件としては熱媒として0.2μmのメンブランフィルター(PTFE製)でろ過した窒素を用い、熱媒のチャンバー内への入り口温度70℃、熱媒流量0.5m<sup>3</sup>/min、噴霧圧力1.0kg/cm<sup>2</sup>、芳香族ポリ

(5)

特開2000-80171

10

リカーボネート樹脂溶液の送液速度40g/min、チャンバー底面の温度70℃で行った。この結果、チャンバー内での凝集を起さず5時間の連続運転が可能であった。得られた芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の高密度は0.31g/cm<sup>3</sup>であった。また、粉粒体1g中の粒径0.5μm以上の異物数は1800個であった。

【0037】【実施例2】熱媒のチャンバー内への入り口温度を100℃、チャンバー底面の温度を100℃とした以外は実施例1と同様の方法で行った。この結果、チャンバー内での凝集を起さず5時間の連続運転が可能であった。得られた芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の高密度は0.25g/cm<sup>3</sup>であった。また、粉粒体1g中の粒径0.5μm以上の異物数は2200個であった。

【0038】【実施例3】熱媒のチャンバー内への入り口温度を140℃、チャンバー底面の温度を140℃とした以外は実施例1と同様の方法で行った。この結果、チャンバー内での凝集を起さず5時間の連続運転が可能であった。得られた芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の高密度は0.15g/cm<sup>3</sup>であった。また、粉粒体1g中の粒径0.5μm以上の異物数は2000個であった。

【0039】【実施例4】2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンと2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとの混合物(モル比で80:20)、ホスゲンおよび末端停止剤としてp-ターシャリブチルフェノールを用い界面縮重合法により合成した芳香族ポリカーボネート樹脂の8wt%塩化メチレン溶液を0.1μmのメンブランフィルター(PTFE製)でろ過精製を行った。該芳香族ポリカーボネート樹脂の比粘度は0.190。ガラス転移温度は156℃であった。次に、図1に示した装置において、ろ過した芳香族ポリカーボネート樹脂の塩化メチレン溶液をヤマトロボテック製有機溶媒用スプレードライヤーGS-310特型により噴霧し、粉粒化および乾燥を行った。この時の運転条件としては熱媒として0.2μmのメンブランフィルター(PTFE製)でろ過した窒素を用い、熱媒のチャンバー内への入り口温度100℃、熱媒流量0.5m<sup>3</sup>/min、噴霧圧力1.0kg/cm<sup>2</sup>、芳香族ポリカーボネート樹脂溶液の送液速度30g/min、チャンバー底面の温度100℃で行った。この結果、チャンバー内での凝集を起さず5時間の連続運転が可能であった。得られた芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の高密度は0.19g/cm<sup>3</sup>であった。また、粉粒体1g中の粒径0.5μm以上の異物数は2400個であった。

【0040】【比較例1】チャンバー底面の加熱を取り止めた(チャンバー底面の温度35℃)以外は実施例1と同様の方法で行った。この結果、チャンバー底面に徐々に粉粒体が凝集し、最終的には柱状となり連続運転が

11

不可能となった。

【0041】【比較例2】チャンバー底面の加熱を取り止めた（チャンバー底面の温度38℃）以外は実施例2と同様の方法で行った。この結果、チャンバー底面に徐々に粉粒体が凝集し、最終的には柱状となり連続運転が不可能となった。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、不活性ガスを熱媒に用いたスプレードライヤー方式による粉体化を綿状物、粉粒体の凝集物を発生させることなく、異物量の少ない芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体を簡便に製造する方法が提供され、得られた芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体は、光ファイバー用途等の極めて高い純度が要求される光学用途に好適に用いられ、その工業的効果は格別のものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂粉粒体の製造方法における装置の一態様である。

【符号の説明】

(7)

特開2000-80171

12

- \* 1. 芳香族ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液の導入口
- 2. スプレードライヤー
- 3. チャンバー
- 4. 加熱ヒーター
- 5. 温度センサー（チャンバー底面の温度を測定）
- 6. サイクロン
- 7. 粉粒体タンク
- 8. 熱媒導入口
- 9. フィルター
- 10. 凝集器
- 11. 溶媒回収タンク
- 12. プロウ
- 13. フィルター
- 14. ヒーター
- 15. 温度センサー（熱媒のチャンバー内への入り口温度を測定）
- 16. コンプレッサー
- 17. フィルター
- \* 18. ハニカム

【図1】

